

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03592172     \*\*Image available\*\*  
NITROETHYLENE DERIVATIVE, ITS PRODUCTION AND INSECTICIDE

PUB. NO.:     03-255072 [JP 3255072 A]  
PUBLISHED:    November 13, 1991 (19911113)  
INVENTOR(s):  ISHIMITSU KEIICHI  
                 SUZUKI JUNJI  
                 OISHI HARUHITO  
                 YAMADA TOMIO  
                 HATANO RENPEI  
                 TAKAKUSA NOBUO  
APPLICANT(s): NIPPON SODA CO LTD [000430] (A Japanese Company or  
                 Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.:    02-139876 [JP 90139876]  
FILED:        May 31, 1990 (19900531)

ABSTRACT

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (R(sub 1) is substituted heterocyclic ring; X is alkylene, hetero-atom or single bond; R(sub 2) is H, alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, etc.; R(sub 3) is alkyl, alkenyl, alkynyl, aryl, etc.; R(sub 4) is halogen or SR(sub 13) (R(sub 13) is alkyl, alkenyl, etc.)).

EXAMPLE: 1-Chloro-2-(N-methyl-N-2-chloropyridin-5-ylmethylamino)-2-methylamino-1-nitroethylene.

USE: An insecticide.

PREPARATION: A compound expressed by formula II is allowed to react with a halogenating agent (e.g. N-chlorosuccinimide or N-bromosuccinimide) to afford the objective compound expressed by formula I' (Hal is halogen).

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 07 D 213/36  
213/61  
231/12

識別記号

庁内整理番号

7019-4C  
7019-4C  
8213-4C※

⑬ 公開 平成3年(1991)11月13日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 15 頁)

⑭ 発明の名称 ニトロエチレン誘導体、その製造方法及び殺虫剤

⑮ 特 願 平2-139876

⑯ 出 願 平2(1990)5月31日

優先権主張 ⑰ 平2(1990)1月11日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平2-3855

⑳ 発 明 者 石 光 圭 一 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内

㉑ 発 明 者 鈴 木 順 次 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内

㉒ 発 明 者 大 石 治 仁 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内

㉓ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 横山 吉美 外1名

最終頁に続く

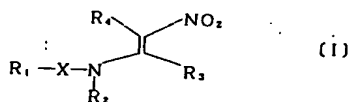
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ニトロエチレン誘導体、その製造方法及び殺虫剤

## 2. 特許請求の範囲

## (I) 一般式 (I)



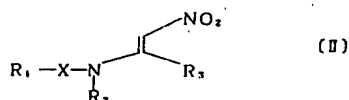
(式中、R<sub>1</sub>は置換ヘテロ環を、Xは置換されていてもよいアルキレン基、ヘテロ原子又は単結合を、R<sub>2</sub>は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基、-Y-R<sub>3</sub>、又は-N  $\begin{smallmatrix} R_4 \\ R_5 \end{smallmatrix}$  (ここでYはO、S(O)  $\begin{smallmatrix} O \\ || \end{smallmatrix}$  -C-、-CO<sub>2</sub>-を、 $\ell$ は0、1、

2を、R<sub>5</sub>は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は同一又は相異って、水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を示す。)を示し、更にXとR<sub>2</sub>は一緒になって、さらにヘテロ原子を含み又は含まずして環を形成してもよい。

R<sub>3</sub>は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基、又は-N  $\begin{smallmatrix} R_6 \\ R_7 \end{smallmatrix}$  (ここでR<sub>6</sub>は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、R<sub>7</sub>は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基、-Z-R<sub>10</sub>、又は-N  $\begin{smallmatrix} R_8 \\ R_9 \end{smallmatrix}$  を、ZはO、S  $\begin{smallmatrix} O \\ || \end{smallmatrix}$  (O)m、-C-、または-CO<sub>2</sub>-を、mは0、

1、2を、 $R_1$ は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は同一又は相異って、水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基を、更に $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は一緒になって、さらにヘテロ原子を含み又は含まずして環を形成してもよい。 $R_4$ はハロゲン又は $-SR_{13}$ （ここで $R_{13}$ は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、又はアリール基を示す。）を示す）で表わされる化合物。

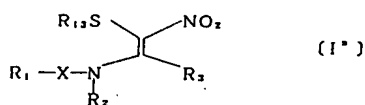
## (2) 一般式 (II)



（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物と、ハロゲン化剤とを反応させることを特徴とする一般式

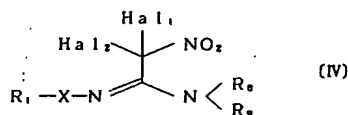
- 3 -

## [I\*]

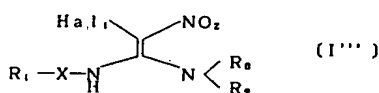


（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_{13}$ 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物の製造方法。

## (4) 一般式 (IV)

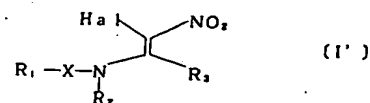


（式中、 $\text{Hal}_1$ 、 $\text{Hal}_2$ は同一又は相異ったハロゲンを示し、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物と $\text{NaBH}_4$ とを反応させることを特徴とする一般式 [I'']



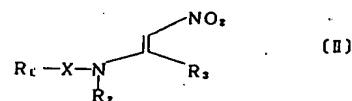
（式中、 $\text{Hal}_1$ 、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及びXは

## [I']

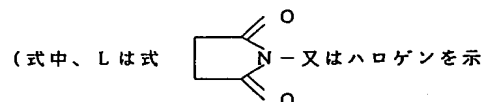
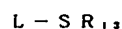


（式中、 $\text{Hal}$ はハロゲンを示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物の製造方法。

## (3) 一般式 (II)



（式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物と一般式 (III)

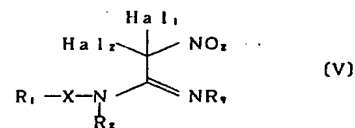


し、 $R_{13}$ は前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式

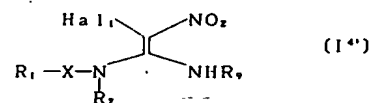
- 4 -

前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物の製造方法。

## (5) 一般式 (V)

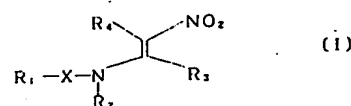


（式中、 $\text{Hal}_1$ 、 $\text{Hal}_2$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物と $\text{NaBH}_4$ とを反応させることを特徴とする一般式 [I''']



（式中、 $\text{Hal}_1$ 、 $R_1$ 、 $R_3$ 及びXは前記と同じ意味を示す。）で表わされる化合物の製造方法。

## (7) 一般式 (I)



- 5 -

- 574 -

- 6 -

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、ニトロエチレン誘導体、その製造方法及び該誘導体を有効成分として含有する殺虫剤に関する。

多年にわたる殺虫剤の研究開発によって多くの薬剤、例えばパラチオン、マラチオン等の有機リン系殺虫剤、カルバリル、メソミル等のカーバメイト系殺虫剤などが開発され実用化されて来た。これら殺虫剤が農業の生産向上に果たした役割は極めて大きいが近年、これらの殺虫剤の中には残留、蓄積環境汚染等の問題から使用が規制されたり、長期使用の結果として抵抗性害虫を発生せしめたものが出て来ている。従って、これら抵抗性害虫

ル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、 $R_6$ 、 $R_7$  は同一又は相異って、水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を示す。) を示し、更に  $X$  と  $R_2$  は一緒になって、さらにヘテロ原子を含み又は含まずして環を形成してもよい。

R<sub>1</sub> は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基、もしくは

$$-N \begin{matrix} \swarrow R_1 \\ \searrow R_2 \end{matrix}$$

ここで R<sub>1</sub> は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、R<sub>2</sub> は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又もしくはアリール基、

$$-Z-R_{10}, \text{又は} -N \begin{matrix} \swarrow R_{11} \\ \searrow R_{12} \end{matrix}$$

を、Z は O、S

$$\begin{matrix} O \\ || \\ (O)_m, -C- \end{matrix}$$

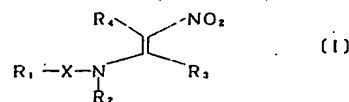
または  $-CO_2-$  を、m は 0、1、2 を、R<sub>10</sub> は水素、置換されていてもよいア

(發明が解決しようとする課題)

本発明の目的は工業的に有利に合成でき効果が  
 確実に安全に使用できる農薬を提供することであ  
 る。

(課題を解決するための手段)

本発明は、一般式〔Ⅰ〕

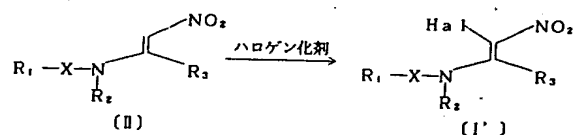


〔式中、R<sub>1</sub>は置換ヘテロ環を、Xは置換されていてもよいアルキレン基、ヘテロ原子又は単結合を、R<sub>2</sub>は水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基、-Y-R<sub>3</sub>、又は-N  $\begin{matrix} R_4 \\ \diagup \\ R_7 \end{matrix}$  (ここでYはO、

ルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基を、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は同一又は相異って、水素、置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基もしくはアリール基を、更に $R_{11}$ 、 $R_{12}$ は一緒になって、さらにヘテロ原子を含み又は含まずして環を形成してもよい。 $R_4$ はハロゲン又は $-SR_{13}$ （ここで $R_{13}$ は置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基又はアリール基を示す。）を示す）を示す）で表わされる化合物、その製造方法及び該化合物を含む有する殺虫剤である。

本発明化合物の製造は、次のようにして行われる。

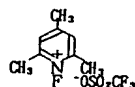
(1)  $R_4$  がハロゲンのとき :



上式中 H a l はハロゲンを示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び X は前記と同じ意味を示す。

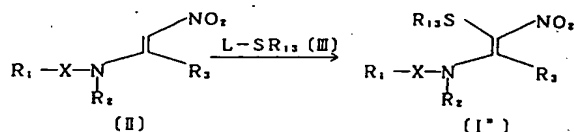
反応はクロロホルム、ジクロロエタン、四塩化炭素等の不活性有機溶媒中、室温ないし、加熱下で行われる。反応開始剤としてベンゾイルパーオキサイド (BPO) などを使用してもよい。

ハロゲン化剤としては、H a l が塩素原子、臭素原子のときはそれぞれ、N-クロロサクシノイミド (NCS)、N-ブロモサクシノイミド (NBS) が、H a l がフッ素原子のときは式



で表わされる N-フッ素-2, 4, 6-トリメチルビリジニウムトリフレート (以下 F 化剤とかく) 等が使用できる。

(2)  $R_4$  が  $-SR_{13}$  のとき:



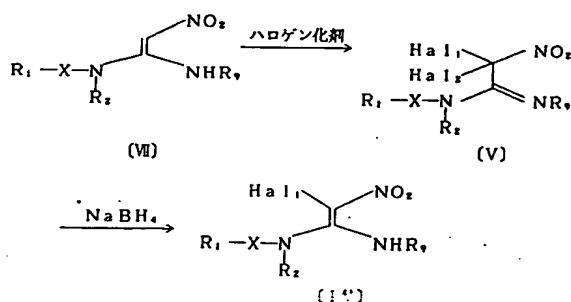
- 11 -

上式中、H a l<sub>1</sub>、H a l<sub>2</sub> は同一又は相異ったハロゲンを示し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び X は前記と同じ意味を示す。

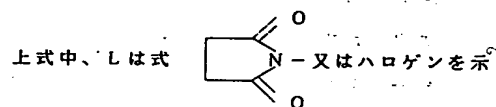
一般式 (IV) から一般式 (V) の製造はハロゲン化剤を 2 モル以上使用し、(I) と同様の反応条件で行われる。H a l<sub>1</sub>、H a l<sub>2</sub> に異ったハロゲン原子を入れる場合には NCS、NBS、F 化剤等を適宜組み合わせて、二段階で反応を行うことにより製造される。

一般式 (IV) から一般式 (I'') の反応は、不活性有機溶剤好ましくはメタノール、エタノール等のアルコール類中室温ないし加熱下で行われる。

(5)  $R_4$  が水素のとき:

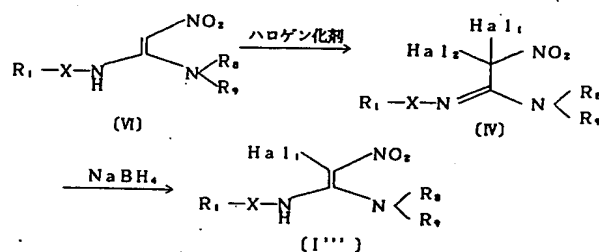


- 13 -



し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_{13}$ 、及び X は前記と同じ意味を示す。反応はクロロホルム、ジクロロエタン、四塩素化炭素等の不活性有機溶媒中、室温ないし、還流下で行われる。必要により触媒としてあるいは脱酸剤としてトリエチルアミン、ピリジン等を使用する。

(3)  $R_2$  が水素のとき:



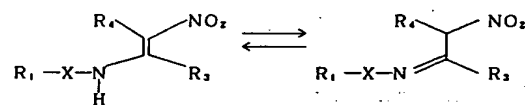
- 12 -

上式中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、H a l<sub>1</sub>、H a l<sub>2</sub>、及び X は前記と同じ意味を示す。

一般式 (VI) から一般式 (V) の製造及び一般式 (V) から一般式 (I'') の製造は(4)の場合と同様である。

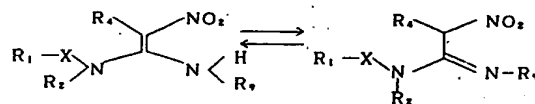
反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的物を得ることができる。本発明化合物の構造は、IR、NMR、MASS 等から決定した。

本発明化合物で、 $R_2$  が水素のとき、



で表わされる互変異性体が存在しうる。

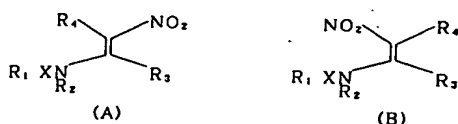
又、 $R_3$  が  $-N \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix}$  で  $R_4$  が水素のとき、



- 14 -

のような互変異性体が存在しうる。

又、下に示した様な(A)(B)の異性体も存在しうるが、機器分析の測定条件によりその存在比率が異なる。

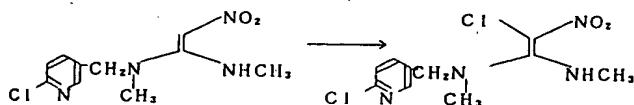


#### (実施例-化合物)

次に実施例を挙げて本発明化合物を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

1-クロロ-2-(N-メチル-N-2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン(化合物番号48):



- 15 -

2-(2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン 0.96 g をクロロホルム 30 ml に溶解させ、N-クロロサクシノイミド 1.2 g を加え室温で1時間攪拌させる。反応終了後、水洗、硫酸マグネシウム乾燥後、溶媒を留去することにより結晶物質(D)を得た。得られた結晶化合物(D)をさらに50 ml のメタノールに溶解させ、ソジウムボロハイドライド 0.6 g を加え、室温で20分攪拌させた。反応終了後少量の水で分解後溶媒を減圧留去し、得られたオイル状物質をカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより目的物 0.96 g を得た。m. p. 117-118℃。

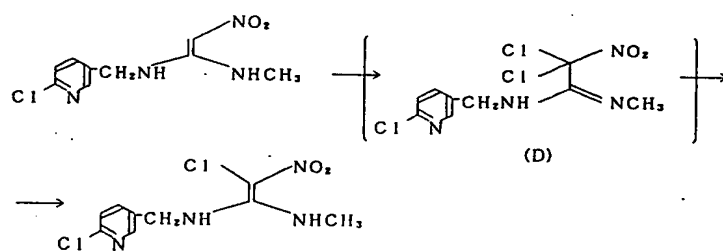
#### 実施例 3

1-(2-メチルフェニルチオ)-2-(N-メチル-N-2-クロロピリジン-5-メチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン(化合物番号237):

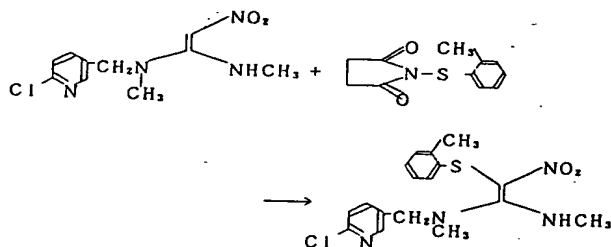
2-(N-メチル-N-2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン 2.6 g をクロロホルム 30 ml に溶解させ、N-クロロサクシノイミド 1.4 g を加え室温で3時間攪拌させる。反応終了後不溶物を濾過し、クロロホルムを留去すると結晶物質が得られた。この結晶物質をアセトニトリルで再結することにより目的物 2.5 g を得た。m. p. 109.5-111.5℃。

#### 実施例 2

1-クロロ-2-(2-クロロピリジン-5-イルメチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン(化合物番号1):







- 16 -









塩化エチレン 20 ml 中に 2-(N-メチル-N-2-クロロピリジン-5-メチルアミノ)-2-メチルアミノ-1-ニトロエチレン 1.3 g、N-2-メチルフェニルチオサクシノイミド 1.2 g、トリエチルアミン 1 ml を加え8時間還流させた。反応終了後、溶媒を留去し、得られたオイル状物質をカラムクロマトグラフィーにより分離精製することにより目的物 0.8 g を得た。m. p. 60-63℃。





上記実施例を含めて、本発明の代表化合物を第1表に示した。

化合物 番号	構 造 式					物 理 恒 数 ( ) m.p. °C
	R <sup>1</sup>	X	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	
1		CH <sub>2</sub>	H	NHCH <sub>3</sub>	Cl	(117-118)
2	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
3	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> Cl=CH <sub>2</sub>	"	
4	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> C≡CH	"	
5	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> - 	"	
6	"	"	"	NH- 	"	
7	"	"	"	NH- 	"	
8	"	"	"	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	





- 19 -

20		-CH <sub>2</sub> -	H	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	
21	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> - 	"	
22	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> - 	"	
23	"	"	"	NHNHCH <sub>3</sub>	"	
24	"	"	"	NHN- 	"	
25	"	"	"	NHNH- 	"	
26	"	"	"	NHCH <sub>3</sub>	Br	
27	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
28	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> Cl=CH <sub>2</sub>	"	
29	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> C≡CH	"	
30	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> - 	"	


- 21 -

9		CH <sub>2</sub>	H	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (n)	Cl	
10	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (l)	"	
11	"	"	"	N- 	"	
12	"	"	"	N- 	"	
13	"	"	"	N- 	"	
14	"	"	"	NHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
15	"	"	"	NHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
16	"	"	"	NHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	
17	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	"	
18	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	"	
19	"	-CH <sub>2</sub> -	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	


- 20 -

31		-CH <sub>2</sub> -	H	N- 	Cl	
32	"	"	"	N- 	"	
33	"	"	"	NHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
34	"	"	"	NHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
35	"	"	"	NHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	
36	"	"	"	NHNHCH <sub>3</sub>	"	
37	"	"	"	NHCH <sub>3</sub>	F	
38	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
39	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	
40	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> C≡CH	"	
41	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> - 	"	


- 22 -

42		-CH <sub>2</sub> -	H	-N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	F	
43	"	"	"	-N $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	"	
44	"	"	"	NHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
45	"	"	"	NHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
46	"	"	"	NHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl-CH <sub>2</sub>	"	
47	"	"	"	NH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	"	
48	"	"	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	Cl (109.5-111.5)	
49	"	"	"	NHCH <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
50	"	"	"	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	
51	"	"	"	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	"	
52	"	"	"	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	"	



- 23 -

53		-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	-N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Cl	
54	"	"	"	NH $\triangle$	"	
55	"	"	"	NHCH <sub>3</sub>	Br	
56	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
57	"	"	"	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	
58	"	"	"	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	"	
59	"	"	"	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	"	
60	"	"	"	-N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	"	
61	"	"	"	NH $\triangle$	"	
62	"	"	"	NHCH <sub>3</sub>	F	
63	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	

- 24 -


64		-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	
65	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	"	
66	"	"	"	NH $\triangle$	"	
67	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NHCH <sub>3</sub>	Cl	
68	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
69	"	"	"	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	
70	"	"	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (i)	NHCH <sub>3</sub>	"	
71	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
72	"	"	"	NH $\triangle$	"	
73	"	"	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	NHCH <sub>3</sub>	"	
74	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	

- 25 -


75		-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> C≡CH	NHCH <sub>3</sub>	Cl	
76	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
77	"	"	CH <sub>2</sub> 	NHCH <sub>3</sub>	"	
78	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
79	"	"	$\triangle$	NHCH <sub>3</sub>	"	
80	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
81	"	"	COCH <sub>3</sub>	NHNH <sub>2</sub>	"	
82	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
83	"	"	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	"	
84	"	"	"	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
85	"	—	H	NHCH <sub>3</sub>	"	

- 26 -






86		—	H	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	Cl	
87	"	"	"	$\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$	"	
88	"	"	"	$\text{NHC}_4\text{H}_9$ (n)	"	
89	"	"	"	$\text{NHC}_4\text{H}_9$ (t)	"	
90	"	"	"	$\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	"	
91	"	"	"	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	"	
92	"	"	"	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	Br	
93	"	"	"	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	"	
94	"	"	"	$\text{NH}-\triangle$	"	
95	"	"	"	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	F	
96	"	"	"	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	"	







- 27 -

97		—	H	$\text{NH}-\triangle$	F	
98	"	$-\text{CH}_2-$	"	$\text{CH}_3$	Cl	
99	"	"	"	$\text{C}_2\text{H}_5$	"	(111-113)
100	"	"	"	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	"	
101	"	"	"	$\text{C}_4\text{H}_9$ (n)	"	
102	"	"	"	$\text{CH}_2\text{Cl}$	"	
103	"	"	"	$\text{Cl}_3$	Br	
104	"	"	"	$\text{C}_2\text{H}_5$	"	
105	"	"	"	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	"	
106	"	"	"	$\text{C}_4\text{H}_9$ (n)	"	
107	"	"	"	$\text{C}_4\text{H}_9$ (t)	"	







- 28 -

108		$-\text{CH}_2-$	H	$\text{Cl}_3$	F	
109	"	"	"	$\text{C}_2\text{H}_5$	"	
110	"	"	"	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	"	
111	"	"	$\text{Cl}_3$	$\text{Cl}_3$	Cl	
112	"	"	"	$\text{C}_2\text{H}_5$	"	
113	"	"	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{Cl}_3$	"	
114	"	"	"	$\text{C}_2\text{H}_5$	"	
115	"	"	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{Cl}_3$	"	
116		"	H	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	"	
117	"	"	$\text{Cl}_3$	"	"	
118		"	H	"	"	







- 29 -

119		$-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_3$	$\text{NHC}_2\text{H}_5$	Cl	
120		"	H	"	"	
121	"	"	$\text{CH}_3$	"	"	
122		"	H	"	"	
123	"	"	$\text{CH}_3$	"	"	
124		"	H	"	"	
125	"	"	$\text{CH}_3$	"	"	
126		"	H	"	"	
127	"	"	$\text{CH}_3$	"	"	
128		"	H	"	"	
129	"	"	$\text{Cl}_3$	"	"	








- 30 -

130		-CH <sub>2</sub> -	H	NHCH <sub>3</sub>	Cl	
131	"	"	CH <sub>3</sub> -	"	"	
132		"	H	"	"	
133	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
134		"	H	"	"	
135	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
136		"	H	"	"	
137	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
138		"	H	"	"	
139	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
140		"	H	"	"	






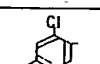
- 3 1 -

152		CH <sub>2</sub>	H	NHCH <sub>3</sub>	Cl	
153	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
154		"	H	"	"	
155	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
156		"	H	"	"	
157	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
158		"	H	"	"	( 56 - 57 )
159	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
160		"	H	"	"	
161	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
162		"	H	"	"	







- 3 3 -

141		-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	Cl	
142		"	H	"	"	
143	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
144		"	H	"	"	
145	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
146		"	H	"	"	
147	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
148		"	H	"	"	
149	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
150		CH <sub>2</sub>	H	"	"	
151		"	"	"	"	







- 3 2 -

163		CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	Cl	
164		"	H	"	"	
165	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
166		"	H	"	"	
167	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
168		-CH <sub>2</sub> -	H	"	"	
169	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
170		"	H	"	"	
171	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	
172		"	H	CH <sub>3</sub>	"	
173	"	"	CH <sub>3</sub>	"	"	



- 3 4 -

174		-Cl <sub>2</sub> -	II	Cl <sub>3</sub>	Cl	
175	"	"	-Cl <sub>3</sub>	"	"	
176		"	II	"	"	
177	"	"	Cl <sub>3</sub>	"	"	
178		"	II	"	"	
179	"	"	Cl <sub>3</sub>	"	"	
180		"	II	"	"	
181	"	"	Cl <sub>3</sub>	"	"	
182		"	II	"	"	
183		"	II	NiCl <sub>3</sub>	"	
184	"	"	Cl <sub>3</sub>	"	"	





- 3 5 -

185		-Cl <sub>2</sub> -	II	NiCl <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	
186	"	"	Cl <sub>3</sub>	"	"	
187		"	II	"	"	
188	"	"	Cl <sub>3</sub>	"	"	
189		"	II	"	"	
190	"	"	Cl <sub>3</sub>	"	"	
191		"	II	"	"	
192	"	"	Cl <sub>3</sub>	"	"	
193		"	II	"	"	
194	"	"	Cl <sub>3</sub>	"	"	
195		"	II	"	"	










- 3 6 -

196		-CH <sub>2</sub> -	II	NiC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	
197	"	"	"	NiCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	
198	"	"	"	NiH- 	"	
199	"	"	"	NiCl <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	
200	"	"	"	NiOCl <sub>3</sub>	"	
201	"	"	"	NiOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
202	"	"	"	NiOCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	"	
203	"	"	Cl <sub>3</sub>	NiCl <sub>3</sub>	"	
204	"	"	"	NiC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
205	"	"	"	NiCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	"	
206	"	"	II	NiCl <sub>3</sub>	Br	










- 3 7 -

207		-Cl <sub>2</sub> -	II	NiC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	
208	"	"	"	NiCl <sub>3</sub>	F	
209	"	"	"	NiC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	
210		-Cl <sub>2</sub> -	II	NiCl <sub>3</sub>	-SCl <sub>3</sub>	
211	"	"	"	"	-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
212	"	"	"	"	-SCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
213	"	"	"	"	-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (t)	
214	"	"	"	"	SCl <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
215	"	"	"	"	SCl <sub>2</sub> C=CH	
216	"	"	"	"	S- 	
217	"	"	"	"	S- 	








- 3 8 -

218		-Cl <sub>2</sub> -	II	NiCl <sub>2</sub>		( 145 - 147 )
219	"	"	"	"		
220	"	"	"	"		
221	"	"	"	"		
222	"	"	"	"		
223	"	"	"	"		
224	"	"	"	"		
225	"	"	"	"		
226	"	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	"	SCl <sub>3</sub>	
227	"	"	"	"	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
228	"	"	"	"	SCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	










- 3 9 -

229		Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (l)	( 145 - 147 )
230	"	"	"	"	SCl <sub>2</sub> CH-CH <sub>3</sub>	
231	"	"	"	"	SCl <sub>2</sub> =CH	
232	"	"	"	"		
233	"	"	"	"		
234	"	"	"	"		
235	"	"	"	"		
236	"	"	"	"		
237	"	"	"	"		( 60 - 63 )
238	"	"	"	"		
239	"	"	"	"		

- 4 0 -

240		Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NiCl <sub>2</sub>	SCl <sub>3</sub>	
241	"	"	"	"	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
242	"	"	"	"		
243	"	"	"	"		
244		-Cl <sub>2</sub> -	II	"	-SCl <sub>2</sub>	
245	"	"	"	"	-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
246	"	"	"	"		
247	"	"	"	"		
248	"	"	"	"		
249	"	"	Cl <sub>2</sub>	"	-SCl <sub>2</sub>	
250	"	"	"	"	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

- 4 1 -

251		-Cl <sub>2</sub> -	Cl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>		
252	"	"	"	"		
253	"	"	"	"		
254		"	II	"	SCl <sub>2</sub>	
255	"	"	"	"	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
256	"	"	"	"		
257	"	"	"	"		
258	"	"	Cl <sub>2</sub>	"	SCl <sub>2</sub>	
259	"	"	"	"		
260		"	II	"	SCl <sub>2</sub>	
261	"	"	"	"	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

- 4 2 -



クロロノール、ニソプロモレート、ジコホル、ジノブトン、ビナバクリル、クロルフェナミジン、アミドラズ、BPPS、PPPS、ベンゾメート、ヘキシチアゾクス、酸化フェンブタスズ、ポリナクチン、キノメチオネート、チオキノックス、CPCBS、テトラジホン、カヤサイド、アベルメクチン、多硫化石灰、クロフェンデジン、フルベソツミン、フルフェノクスロン、チオファネートメチル、ベノミル、チウラム、IBP、EDDP、フサライド、プロベナゾール、イソプロチオラン、TPN、キャプタン、ポリオキシシン、ブラストサイジンS、カスガマイシン、バリダマイシン、トリシクラゾール、ピロキロン、フェナジンオキンド、メプロニル、フルトラニル、ペンシクロン、イブロジオン、ヒメキサゾール、メトラキシル、トリフルミゾール、ジクロメジン、テクロフタラム。

有機燐及びカーバメイト系殺虫剤（殺ダニ剤）：

フェンチオン、フェントロチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、ESP、バミドチオン、フ

ェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、マラソン、ジブテレックス、チオメトン、ホスメット、メナゾン、ジクロルボス、アセフェート、EPBP、ジアリホル、メチルバラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、アルディカーブ、プロボキシユール、メソミル、BPMC、ビレスロイド系殺虫剤（殺ダニ剤）：

パーメスリン、サイパーメスリン、デカメスリン、フェンバレレイト、フェンプロバスリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメスリン、レスメスリン、バルスリン、ジメスリン、プロバスリン、ピフェンスリン、プロスリン、フルバリネート、シフルスリン、シハロスリン、フルシリネート、エトフェンブロックス、シクロプロトリン、トラロメトリン、

ベンゾイルウレアフェニル系及びその他の殺虫剤：

ディフルベンズロン、クロルフルアズロン、トリフルムロン、テフルベンズロン、ブプロフェジン、機械油。

（実施例－殺虫剤）

- 47 -

次の製剤の実施例を示すが、添加する担体、界面活性剤等はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 4 乳 剤

本発明化合物	10部
アルキルフェニルポリオキシエチレン	5部
ジメチルホルムアミド	50部
キシレン	35部

以上を混合溶解し、使用に際し水で希釈して乳濁液として散布する。

#### 実施例 5 水和剤

本発明化合物	20部
高級アルコール硫酸エステル	5部
珪藻土	70部
ホワイトカーボン	5部

以上を混合して微粉に粉碎し、使用に際し水で希釈して懸濁液として散布する。

#### 実施例 6 粉 剤

本発明化合物	5部
タルク	94.7部

- 48 -

シリカ 0.3部

以上を混合粉碎し、使用に際してはそのまま散布する。

#### 実施例 7 粒 剤

本発明化合物	5部
クレー	73部
ベントナイト	20部
ジオクチルスルホサキシネート	

ナトリウム塩 1部

リン酸ナトリウム 1部

以上を造粒し、使用に際してはそのまま施用する。

（発明の効果）

#### 試験例 1 ワタアブラムシに対する効力

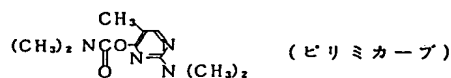
2寸鉢に播種した発芽後10日を経過したキュウリにワタアブラムシを一区あたり30～50頭小筆を用いて接種した。1日後に傷害虫を取り除いて、前記薬剤の実施例4に示された乳剤の処方に従い化合物濃度が125ppmになるように水で希釈した薬液を散布した。温度25℃、湿度6

5%の恒温室内に置き、7日後に生虫数を数え、無処理区との比較から防除率を求めた。結果を第2表に示した。

第 2 表

化合物番号	7 日 後 防 除 率			
	1	2	5	p p m
1				100 %
48				100
158				100
218				100
237				100
対象化合物 A				0
対象化合物 B				100

対象化合物 A :



対象化合物 B :



### 試験例 2 ツマグロヨコバイに対する効力

発芽後7日を経過したイネ幼苗を、前記薬剤の実施例4に示された乳剤の処方に従い、化合物濃度が125ppmになるように水で希釈した薬液に30秒間浸漬した。風乾後、処理苗を試験官に入れ、有機燐剤、カーバメート剤抵抗性系統のツマグロヨコバイ3令幼虫10頭を接種した。ガーゼで蓋をして、温度25℃、湿度65%の恒温室内に置き、5日後に殺虫率を調べた。結果を第3表に示した。

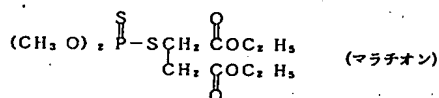
- 51 -

- 52 -

第 3 表

化合物番号	5 日 後 殺 虫 率			
	1	2	5	p p m
1				100 %
48				100
99				100
158				100
218				100
237				100
対象化合物 C				0

対象化合物 C :



出願人：日本曹達株式会社

代理人：横山吉美

同：横山吉美

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

C 07 D 233/64  
 237/08  
 237/12  
 239/26  
 241/12  
 241/16  
 261/08  
 261/10  
 263/32  
 263/34  
 277/28  
 277/32  
 307/52

i 0 5

8412-4C  
 6529-4C  
 6529-4C  
 6529-4C  
 6529-4C  
 6529-4C  
 7624-4C  
 7624-4C  
 7624-4C  
 7624-4C  
 7431-4C  
 7431-4C  
 6971-4C

⑦発明者 山田 富夫

神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田  
 原研究所内

⑦発明者 波多野 連平

神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田  
 原研究所内

⑦発明者 高草 伸生

神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田  
 原研究所内